

51

Int. Cl. 2:

A 01 N 9-22

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 03 165 A1

11

Offenlegungsschrift 24 03-165

21

Aktenzeichen: P 24 03 165.0

22

Anmeldetag: 23. 1. 74

43

Offenlegungstag: 31. 7. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Pesticide

71

Anmelder:

Wacker-Chemie GmbH, 8000 München

72

Erfinder:

Eck, Herbert, Dr., 8263 Burghausen; Kinzel, Peter, 8000 München;
Müller, Frank, Dipl.-Chem. Dr., 8011 Siegersbrunn

4 03 165 A1

W a c k e r - C h e m i e
G m b H

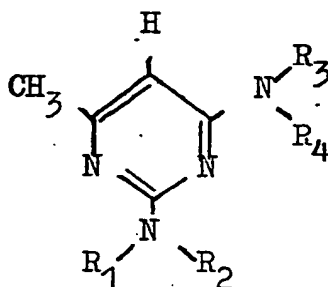
München, den 19.12.1973

FE/PAT.
Dr. Rö

Wa 7331

Pesticide

Die Erfindung betrifft Pesticide, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt von einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 ein Wasserstoffatom oder einen gradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei jedoch die Summe aller Kohlenstoffatome der Reste R mindestens 6 und höchstens 12 beträgt.

Aus der Literatur und der Praxis sind zahlreiche Verbindungen mit pestiziden Eigenschaften insbesondere mit herbizider Wirkung bekannt geworden. Diese Verbindungen haben in den meisten Fällen eine Wirksamkeit entweder gegen breitblättrige Pflanzen oder gegen Gräser. Die erfindungsgemäßen Stoffe zeigen dagegen meistens sowohl eine Wirkung gegen breitblättrige Pflanzen wie auch gegen Gräser. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Substanzen fungicide Wirkung.

Beispiele solcher aktiven Pyrimidine sind:

2,4-Bis-n-propylamino-6-methylpyrimidin
 2,4-Bis-iso-propylamino-6-methylpyrimidin
 2,4-Bis-n-butylamino-6-methylpyrimidin
 2,4-Bis-iso-butylamino-6-methylpyrimidin
 2,4-Bis-1,2-dimethylpropylamino-6-methylpyrimidin
 2,4-Bis-1,3-dimethylbutylamino-6-methylpyrimidin
 2-Amino-4-äthylhexylamino-6-methylpyrimidin und Isomeres
 2-Dimethylamino-4-n-hexylamino-6-methylpyrimidin und Isomeres
 2-Dimethylamino-4-(1,3-dimethylbutylamino)-6-methylpyrimidin u. Isom.
 2-Äthylamino-4-(1,3-dimethylbutylamino)-6-methylpyrimidin u. Isomeres
 2-Äthylamino-4-n-hexylamino-6-methylpyrimidin und Isomeres
 2-n-Propylamino-4-n-butylamino-6-methylpyrimidin und Isomeres
 2-iso-Propylamino-4-n-butylamino-6-methylpyrimidin und Isomeres
 2-iso-Propylamino-4-iso-butylamino-6-methylpyrimidin und Isomeres
 2-n-Propylamino-4-iso-butylamino-6-methylpyrimidin und Isomeres
 2-n-Butylamino-4-iso-butylamino-6-methylpyrimidin und Isomeres
 2-n-Butylamino-4-n-pentylamino-6-methylpyrimidin und Isomeres
 2-n-Butylamino-4-n-hexylamino-6-methylpyrimidin und Isomeres
 2-iso-Butylamino-4-n-hexylamino-6-methylpyrimidin und Isomeres
 2-iso-Butylamino-4-(1,3-dimethylbutylamino)-6-methylpyrimidin u. Isom.
 2-n-Butylamino-4-(1,3-dimethylbutylamino)-6-methylpyrimidin u. Isom.
 2-iso-Butylamino-4-n-pentylamino-6-methylpyrimidin und Isomeres

Unter Isomere werden in dieser Aufstellung die Verbindungen verstanden bei denen die Substituenten in Zwei- und Vierstellung vertauscht sind.

Die Summe aller Kohlenstoffatome der Reste R ist vorteilhafterweise 7 - 10. Weiterhin trägt oftmals mindestens eine Aminogruppe neben einem Alkylrest ein Wasserstoffatom.

Die erfindungsgemäßen pesticidwirksamen Verbindungen können durch Amidierung von 2,4-Dichlor-6-methylpyrimidin, das aus

6-Methyluracil zugänglich ist, hergestellt werden. Dabei wird 6-Methyluracil mit Phosphoroxychlorid, wobei Phosphoroxychlorid auch als Lösungsmittel dient, zum 2,4-Dichlor-6-methylpyrimidin umgesetzt. Die daran anschließende Amidierung erfolgt in zwei Stufen. Die erste Stufe verläuft stark exotherm und bereits bei tiefen Temperaturen. Aus wirtschaftlichen Gründen wird im allgemeinen nicht unter 0°C gearbeitet.

Die Amidierung des zweiten Chloratoms erreicht man erst bei einer Temperatur über 90° , vorzugsweise über 120° . Durch die beschriebene Zweistufigkeit dieses Verfahrens ist diese Methode besonders geeignet, um unterschiedlich substituierte Diaminopyrimidine herzustellen. Für diese Umsetzungen geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise chlorierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Wasser, Alkohole, ggf. in Mischung mit Wasser wie z.B. Methanol, Äthanol, Butanol, Propanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Oktonol, Glykol, Glyzerin, Propandiol, Butandiol, Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, o-Xylol oder Phenol. Für die zweite Amidierungsstufe ist oftmals kein Lösungsmittel erforderlich.

Ein weiteres Verfahren für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pesticide, wobei jedoch nur gleich substituierte Pyrimidine erhalten werden können, geht ebenfalls vom 6-Methyluracil aus, wobei dieses direkt mit Phosphorsäure-triamiden oder Phosphorigsäure-triamiden zu den entsprechenden Diaminopyrimidinen umgesetzt wird. Das bei der Herstellung der Phosphorsäure-triamide oder Phosphorigsäure-triamiden anfallende Aminhydrochlorid wirkt bei der Amidierung als Katalysator. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 130° und 280°C , die Reaktionsdauer beträgt meistens zwischen 0,5 und 4,0 Stunden.

Als organische Phase für die Abtrennung der 2,4-Diamino-6-methylpyrimidine einerseits von den Phosphorsäureamiden und der Phosphorsäure andererseits von den Aminhydrochloriden eignen sich z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, Kohlenwasserstoffe z.B. Benzol, Toluol, Äther beispielsweise Diäthyläther, Dibutyläther und Tetrahydrofuran.

Durch die beschriebenen Herstellungsmethoden kann man sowohl zu verschieden wie auch gleich substituierten Diamino~~pyrimidinen~~ gelangen. Beide Typen zeigen pesticide Wirkung. Die Wirkstoffe können auch in Form ihrer Salze, beispielsweise als Hydrochloride oder Hydrobromide eingesetzt werden. Ebenso können andere pesticide Wirkstoffe mit ihnen zusammen eingesetzt werden.

Im allgemeinen werden die Pesticide nicht als 100 %iger Wirkstoff eingesetzt, sondern es erfolgt eine Formulierung, die für die gewünschte Ausbringungsmethode geeignet ist, beispielsweise Stäuben, Streuen, Spritzen oder Sprühen. Die Konzentration der aktiven Verbindung beträgt dabei meistens zwischen 0,005 und 80 Gew.-%.

Die Formulierung erfolgt dabei nach üblichen Methoden zu Emulsionskonzentraten, Spritzpulvern oder Stäubemitteln. Beispielsweise besteht ein Emulsionskonzentrat aus folgenden Bestandteilen:

10 - 50 Gew.-% Wirkstoffe

25 - 80 Gew.-% organische Lösungsmittel, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, iso-Propanol, Butanol, Glykoläther, Äthoxymethanol, Butoxyäthanol und

5 - 15 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, wie z.B. Natriumalkylbenzolsulfonat, Calciumdodecylbenzolsulfonat, Alkylpolyglykoläther, Alkylphenoläthylenoxydkondensationsprodukte und Natriumalkylnaphthalinsulfonate.

Sie werden durch inniges Vermischen der Bestandteile in einem Rührbehälter hergestellt.

Spritzpulver enthält im allgemeinen:

30 - 80 Gew.-% aktive Verbindung

1 - 10 Gew.-% Dispergierhilfsmittel und ggf.

10 - 60 Gew.-% inerte Bestandteile, wie z.B. Kaolin, Montmorillonit, China-clay, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Kieselgur, hochdisperse Kieselsäure.

Die Stäubemittel bestehen meistens aus:

5 - 25 Gew.-% Wirkstoff sowie inerten Bestandteilen, wobei die gleichen wie bei Spritzpulvern eingesetzt werden können.

Bei diesen pulverförmigen Formulierungen wird der Wirkstoff mit den übrigen Substanzen innig vermischt, anschließend von einer Schlaghammermühle oder einer anderen geeigneten Mahlvorrichtung auf eine Kornfeinheit von meistens unter 20 μ vermahlen, nochmals gemischt und zum Schluß durch ein Sieb gereinigt.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Wirkstoffen können auch noch bekannte Wirkstoffe, wie z.B. aus der Klasse der Harnstoffe, der Aryloxyfettsäuren, der Triazine, der Carbamate und Thiolcarbamate, der Dinitroalkylaniline, der Acylanilide und der Dinitrophenole kombiniert werden.

Auf diese Weise können Wirkungssteigerungen oder noch bessere Kulturverträglichkeit erreicht werden.

Beispiel 1

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 2-(4)-Alkylamino-4-(2)-chlor-6-methylpyrimidinen:

0,5 Mol 2,4-Dichlor-6-methylpyrimidin werden in ca. 500 ml Äthanol oder einem Wasser-Methanol-Gemisch angelöst und in die Suspension bei 0 - 20°C innerhalb von 1 - 3 Stunden das gewünschte Amin (1 Mol) getropft. Die Reaktion verläuft meist etwas exotherm und wird durch Kühlen innerhalb des abgegebenen Temperaturbereichs gehalten. Die Reaktionslösung wird mehrere Tage bei Raumtempera-

tur stehen gelassen, dann im Rotationsverdampfer weitgehend eingengt und der Rückstand mit Wasser und Chloroform ausgeschüttelt, die Schichten getrennt und die org. Phase mit Na_2SO_4 oder K_2CO_3 getrocknet, das Trockenmittel abgesaugt und das Filtrat im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert.

Beispiel 2

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 2,4-Bis-alkylamino-6-methylpyrimidinen mit verschiedenen Aminresten:

0,5 Mol 2-(4)-Alkylamino-4-(2)-chlor-6-methylpyrimidin werden auf ca. 150° erhitzt und dazu 1 Mol Amin sehr langsam eingetropft. Die Nachreaktionszeit beträgt zwischen 4 und 6 Stunden bei $120 - 150^\circ$. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Wasser und Chloroform ausgeschüttelt, die Schichten getrennt, die org. Phase mit K_2CO_3 oder Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert.

Beispiel 3

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 2,4-Bis-alkylamino-6-methylpyrimidinen mit gleichen Aminresten:

Zu 0,2 Mol 2,4-Dichlor-6-methylpyrimidin werden 0,8 Mol Amin zugetropft. Die Reaktionen sind anfangs stark exotherm, bis ca. 40 % des Amins verbraucht sind. Kühlen ist nur notwendig, wenn die Temperatur über 150° ansteigt. Die restlichen 60 % des Amins werden bei ca. $130 - 160^\circ$ sehr langsam zugetropft. Die Nachreaktionszeit beträgt zwischen 4 und 6 Stunden bei $120 - 150^\circ$. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Wasser und Chloroform ausgeschüttelt, die Schichten getrennt, die org. Phase mit K_2CO_3 oder Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert.

Beispiel 4

2,4-Bis(-n-butylamino)-6-methylpyrimidin:

0,5 Mol Phosphorsäuretri-n-butylamid und 0,25 Mol 6-Methyluracil wurden 0,5 Stunden auf 200°C erhitzt, anschließend gekühlt, mit Chloroform versetzt, mit Sodalösung gewaschen und mit Chloroform extrahiert.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde im Hochvakuum über eine 15 cm Kolonne destilliert.

Ausbeute: 40 %

Sp 0,5 - 0,3 mm Hg : 134 - 157°C

Die Struktur wurde NMR-spektroskopisch bestätigt.

In Tabelle 1 sind eine Reihe der hergestellten Verbindungen aufgeführt.

Beispiel 5

Emulsionskonzentrat	
Wirkstoff	10 - 50 %
Cyclohexanon	20 - 60 %
Xylol	5 - 20 %
Emulgator IHF*	5 - 15 %

* Mischung aus Natriumalkylbenzolsulfonat, Alkylpolyglykoläther und Lösungsmittel - Handelsname der Chemischen Werke Hüls.

Beispiel 6

Spritzpulver	
Wirkstoff	30 - 80 %
Natriumsulfobernstein-säuredioctylester	2 - 3 %
Natriumligninsulfonat	0 - 4 %
hochdisperse Kieselsäure	0 - 3 %

Tabelle 1

Die Struktur der hergestellten Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch ermittelt.
 Die als Ausgangsprodukte verwendeten 2-Chlor-4-amino-6-methylpyrimidine bzw. 4-Chlor-2-amino-6-methylpyrimidine wurden nach dem allgemeinen Beispiel 1 hergestellt.

A : Ausgangsprodukt war das entspr. 2-Chlor-4-amino-6-methylpyrimidin
 B : Ausgangsprodukt war das entspr. 4-Chlor-2-amino-6-methylpyrimidin

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Verfahren gem. Beisp.	Ausbeute %	ber.: C	H	Analyse		
								N	C	H
H	n-C ₃ H ₇	H	n-C ₃ H ₇	3	84	63,4	9,7	26,9	63,8	10,0
H	iso-C ₃ H ₇	H	iso-C ₃ H ₇	3	78	63,4	9,7	26,9	63,7	9,7
H	n-C ₄ H ₉	H	n-C ₄ H ₉	3 u. 4	61 bzw. 40	66,1	10,2	23,7	65,2	9,8
H	-CHCH(CH ₃) ₂	H	-CHCH(CH ₃) ₂	3	52	-	-	-	-	-
H	-CHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	-CHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	3	77	-	-	-	-	-
H	n-C ₃ H ₇	H	n-C ₄ H ₉	2 B	77	64,8	10,0	25,2	64,2	10,2
H	n-C ₄ H ₉	H	n-C ₃ H ₇	2 A	86	64,8	10,0	25,2	64,0	10,1
H	C ₂ H ₅	H	n-C ₆ H ₁₃	2 B	65	66,1	10,2	23,7	65,3	10,5
H	n-C ₆ H ₁₃	H	C ₂ H ₅	2 A	87	66,1	10,2	23,7	66,2	10,3
H	n-C ₄ H ₉	H	n-C ₆ H ₁₃	2 A	81	68,1	10,7	21,2	67,7	10,9
H	n-C ₆ H ₁₃	H	n-C ₄ H ₉	2 B	80	68,1	10,7	21,2	68,8	10,4
H	-CHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	n-C ₄ H ₉	2 A	93	68,1	10,7	21,2	67,2	10,0
H	-CHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	2 B	84	-	-	-	-	-
H	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	CH ₃	2 A	86	66,1	10,2	23,7	65,6	10,3
CH ₃	CH ₃	H	-CHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	2 B	83	66,1	10,2	23,7	66,3	10,1
H	-CHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	2 A	74	66,1	10,2	23,7	65,1	9,7

2403165

Beispiel 7

	Stäubemittel
Wirkstoff	5 - 25 %
hochdisperse Kieselsäure	0 - 1 %
Calciumcarbonat	70 - 95 %

Beispiel 8

Die Prüfung auf herbicide Eigenschaften wurde wie folgt durchgeführt:

Im Gewächshaus wurden folgende Pflanzen in Pflanzschalen gesät:

Zea-Mays (Mais), Hordeum (Gerste), Digitaria (Bluthirse), Avena fatua (Flughäfer), Sinapis (Senf), Centaurea (Kornblume), Galium aparine (Klebkraut), Beta (Zuckerrübe).

14 Tage nach dem Auflaufen wurden die Pflanzen mit 6 kg/ha Wirkstoff, der als Emulsionskonzentrat wie folgt formuliert war, behandelt:

Wirkstoff	20 %
Cyclohexanon	50 %
Xylol	20 %
Emulgator IHF*	10 %

* Emulgatorgemisch aus Natriumalkylbenzolsulfonat, Alkylpolyglykoläther und Lösungsmittel.

Bonitiert wurde das letzte Mal 28 Tage nach dem Spritzen. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 2 zu ersehen.

Beispiel 9

Die Verbindungen 2, 3 und 11 wurden auf ihre fungicide Wirksamkeit getestet. Sie zeigten bei einer Konzentration von 0,1 % eine gute Wirksamkeit gegen die Blattfleckenkrankheit an Sellerie (*Septoria*) und gegen Bohnenrost (*Uromyces fabae*).

Tabelle 2

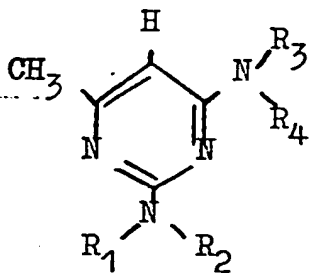
Nr.	Gerste	Hirse	Mais	Senf	Zucker- rübe	Kletten- labkraut	Korn- blume
1	3	3	0	8	7	8	8
2	3	7	7	8	5	6	6
3	6	8	9	10	10	9	10
4	4	3	4	8	4	3	9
5	4	5	5	5	1	2	5
6	1	1	1	6	6	8	6
7	1	3	2	5	5	6	4
8	5	4	5	7	9	7	7
9	5	4	5	7	6	6	8
10	4	7	3	6	4	6	7
11	5	6	5	5	6	7	8
12	5	7	6	6	5	6	7
13	2	5	6	7	1	3	3
14	7	5	8	7	8	9	6
15	2	5	6	4	3	6	7
16	6	8	8	9	10	7	10

0 = keine Wirksamkeit,
10 = Pflanze zerstört

Von hervorzuhebender herbicider Wirkung sind die Verbindungen 3, 14 und 16. Ihre Wirkung ist auch gegenüber Flughäfer gut. Somit zeigt sich, daß die Verbindungen, bei denen die Summe aller Reste R = 8 ist, besonders wirksam sind.

Patentanspruch

Pesticide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R₁, R₂, R₃ und R₄ ein Wasserstoffatom oder einen gradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen bedeutet wobei jedoch die Summe aller Kohlenstoffatome der Reste R mindestens 6 und höchstens 12 beträgt.